



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1941, 15(6): 246-252

ISSUE DATE:

1941-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46294>

RIGHT:

## 抄

## 録

## 68. ハロゲン化メタンの比熱

G. Glockler 及 W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.*,  
9, 527—9 (1941).

著者等はハロゲン化メタンの比熱を半経験的方法で計算することが出来た。

この型の分子は室温以下に於て廻轉による比熱は  $\frac{3}{2}R$  に達してゐると考へられるから、分子の振動に基づく比熱のみを考へればよい。多原子分子の振動は複雑で各振動型に對し殆んど凡ての原子が關與してゐるが、少數の原子の運動がその振動を決定するある型がある。CXYZT 型分子では各原子價結合手の伸縮に基づく振動はその分子に無關係である。残りの五箇の振動は結合手の爲す六箇の角の歪に基づくもので原子價角に特有のものである。故に

$$C_p^0 = 4R + \sum_1^4 C_{v1} + \sum_1^5 C_{v2}$$

第一項は併進、廻轉のエネルギーの寄與に  $C_p - C_v = R$  を補正してある。第二項は適當な  $V_1$  を選んでアインシュタンの式を用ひ可成精確な近似値を求め得る。二重角振動は只一つの角よりも寧ろ凡ての角の函數であるので第二項の如き計算は出来ない。近似的に下の如く表はす。

$$\text{第三項} = \frac{5}{6} \sum n_j C_{v3}$$

$n_j$  は  $j$  角の數  $C_{v3}$  は假定的な特有二重角振動數  $\omega_j$  を用ひたアインシュタンの函數である。但し CX<sub>4</sub> 型の分子にはこの計算は適用出来ない。

$\omega_j$  は從來の實驗結果を參考にして統計的に比熱を計算して求めることが出来る。その値は表に示す。

比熱に對する角及び原子價の寄與

原子價角	$\delta$ 又 $\nu$	$C_p^0$ 又 $C_v^0$		
		298.1	373.1	473.1°K
HCH <sub>3</sub>	1893cm <sup>-1</sup>	0.0186	0.0738	0.213
HCCl	942	0.451	0.738	1.052
CClCl	332	1.614	1.738	1.826
HCF	1191	0.214	0.438	0.740
FCF	482	1.292	1.503	1.668
FCCl	326	1.625	1.746	1.832
HCB <sub>2</sub>	883	0.530	0.825	1.132

BrCBr	242	1.777	1.849	1.901
FCBr	410	1.452	1.622	1.751
ClCBr	293	1.688	1.789	1.860
C—H	3000	0.0002	0.0026	0.0188
C—F	1050	0.330	0.595	0.910
C—Cl	730	0.778	1.073	1.344
C—Br	610	1.017	1.284	1.507

上の値は一定壓力に對する補正が實際に當つて必要である。

上の表の値を用ひて上式より全然結果の知られておらぬ CHBrF<sub>2</sub> の 373.1°K に於ける比熱を計算すると

$$C_p^0 = 7.948 + (0.0026 + 1.284 + 2 \times 0.595) \\ + \frac{5}{6}(0.825 + 1.503 + 2 \times 0.438 + 2 \times 1.622) \\ = 15.8 \text{ cal/}^\circ\text{K/mole}$$

著者は CH<sub>3</sub>Cl 等 18 箇の分子に就て上の計算を行ひ、得たる 298.1°K, 373.1°K, 473.1°K に於ける比熱を統計熱力學的結果と比較したが最大偏倚 2.7% で平均 ±0.9% であつた。上の結果は現在使用せられてゐる結果よりも信用の出来るものであることが判る。

(石川)

## 69. ハロゲン化メタンの統計熱力学

W. F. Edgell 及 G. Glockler, *J. Chem. Phys.*,  
9, 484—5 (1941).

沃化メチル、弗化メチルの比熱を剛性廻轉體調和振動子と假定して種々の溫度に就て計算した。基準振動は第一表に示す。尙後に論じる CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> の振動をも併記した。

表 I 基準振動

CH <sub>3</sub> F	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
2987 (2)	3074 (2)	3060
1476 (2)	1445 (2)	2988
1200 (2)	885 (2)	1390
2916 (1)	2916 (1)	1183
1460 (1)	1252 (1)	1090
1048 (1)	532 (1)	806
		626
		576
		174

これを用ひて計算して得た比熱及び 298.1°K に於けるエントロピーは第二及び第三表に示す。

$\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  の比熱を  $T=298.1-600^\circ\text{K}$  の範圍に亘つて  $\log T$  に対して圖示するとき、得られる曲線は平行となり、溫度日盛を移行すれば重ね合すことが出来る。即ち  $C_p$  と  $\log T/\theta$  との關係を圖示すれば一線上に重なる。 $\theta$  は各物質に就て特有の常数となる。次に  $\log \theta$  と分子量との關係を圖示すれば三點は一直線上に乗る。弗化物に就ても同様な關係がある。Stevenson 及び Beach による  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  を用ひてこの關係を調べると合はないので  $\text{CH}_3\text{Br}$  及び  $\text{CH}_3\text{I}$  は正しいと考へられるから Wagner の計算を参考にして Stevenson 等の用ひた基準振動より最も不確な  $478\text{cm}^{-1}$  を除いて  $1183\text{cm}^{-1}$  を取ると  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  の比熱を  $\theta$  を適當に取つて重ね合すことが出来る。この比熱及びエントロピーを第二、第三表に示す。

表 II  $C_p$ 

T	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2$
298.1°K	8.95	10.55	13.15
350.	9.72	11.48	14.20
373.1	10.09	11.88	14.66
400.	10.55	12.34	15.14
473.1	11.80	13.53	16.34
500.	12.25	13.91	16.70
600.	13.83	15.29	17.96

表 III  $\delta_{298.1}$ 

$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2$
53.70 E.U.	60.85 E.U.	70.16 E.U.

(石川)

### 70. 過酸化水素の $\lambda$ 9720 赤外帯とその構造及び振動

L. R. Zumwalt 及 P. A. Giguère, *J. Chem. Phys.*, 9, 458-62 (1941).

過酸化水素分子にて OH 基の O-O 結合の周りの廻轉に關してその相互の位置は興味がある。即ち、二つの OH 基が平面的のシス又はトランスにあるか、又はその中間の非平面的位置にあるか。第三の場合には内部廻轉に對する障壁ポテンシャルには二つの

等しい深さの谷と二つの等しくない高さの山があるだろう。しかして OH 基が自由廻轉であるか、障壁廻轉即ち振子振動 (torsional oscillation) であるかはその山の高さに關係する。Penney 及 Sutherland は非平面的構造、しかも二つの OH 基の方位角を  $100^\circ$  と考へ、且つ障壁はかなり高いとした。これは雙極子能率の計算及電媒常数の測定等の結果による。障壁廻轉は赤外スペクトルの廻轉微細構造に現はれるべきである。この目的にて  $\text{H}_2\text{O}_2$  蒸氣の赤外吸収スペクトルを研究した。

減壓蒸溜により 95-98% の過酸化水素を作り、それを  $100^\circ\text{C}$ , 90mmHg にて徑 22mm、長さ 6 米のバイレックス製の吸収管内で絶えず蒸溜す。光源は CN 赤色帶をのぞく爲め  $\text{CO}_2$  氣中の炭素アークを用ひた。8 時間の照射にて、2 立の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を蒸溜した。しかしその分解は僅か 2% であつた。7500 Å 乃至 12,000 Å を檢したるに 9720 Å にある一つの帯のみ見出された。この部分を高分散の四面格子スペクトルでその微細構造の寫眞を撮つた。

その結果に依れば、 $10283.68\text{cm}^{-1}$  と  $10291.08\text{cm}^{-1}$  とに二つの混成帯 (hybrid band) が存在する。そして對稱廻轉分子の平行及び垂直帯に特有の Q-branch を有してをり、夫々の branch (平行  $\text{PQ}_K$ , 垂直  $\text{PQ}_K$ ,  $\text{RQ}_K$ ) が各吸収線により確認された。これらの値より、過酸化水素分子の慣性性能中の低成分として  $2.78 \times 10^{-40} \text{g cm}^2$ , 二つの高成分の調和平均値として  $33.9 \times 10^{-40} \text{g cm}^2$  が得られた。この後者は O-O 結合の長さに關係するものであるが、その値は  $1.48 \text{Å}$  に一致する。

上記の吸収帯の性質より過酸化水素分子の構造として平面的シス型ではなく、非平面的構造と考へられる。しかして OH 基の方位角は求められないが、 $\text{PQ}_K$ ,  $\text{PQ}_K$ ,  $\text{RQ}_K$ ,  $\text{RQ}_K$  branch の存在しない事から  $85-95^\circ$  の間ではないと思はれる。且つ OH 基の自由廻轉は強く抑制されてゐる。更に、二つの hybrid band の存在及びそれが  $7.40\text{cm}^{-1}$  離れてゐる事に就いて考察してゐる。(水渡)

### 71. 水溶液に於けるアセトアミドの光化學,

D. H. Volman, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2000-2 (1941).

Gopala Rao や Dhar は土中でアモニヤの生成

するのはアミノ酸の酸化分解が日光で促進されるためとしてゐる。アミノ酸と同様にアミドも水溶液中で増速剤の存在するときは加水分解され、対応するアムモニウム鹽を生成する。

實驗法は水銀燈 (Hanovia Alpine) の紫外線を 10 割の長さの石英反應管に通ず、量子収率の測定にはモノクロ、醋酸を用いた。アミドの溶液は光を當てた時酸性になるから、規定アルカリ溶液で中和し、生成したアムモニヤは Ronchise の方法で決定した。照射中に酸性になるが、酸性溶液では暗黒でも加水分解されるから、この點補正する必要がある。又氣體生成物は  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  等である。濃度は 0.5~1 モル溶液、温度は  $25^\circ\sim 100^\circ$ 、照射時間 500~1000 分、結果アムモニヤ生成の量子収率は 0.02 乃至 0.16 の程度である。

遊離基の生成することに対する直接證明はないが、アミドの吸収する光は 2537Å 以下であるから、かかる光のエネルギーはアミドの C-N 結合を切つて、



の如き初期反應が考へられる。量子収率に対する濃度の影響よりして、(1) 式の逆の再結合反應もあるらしく、又遊離基とアミド分子、及び遊離基と溶媒分子との反應が考へられる。又温度の影響よりしても同様な結論が想像される。量子収率の濃度の平方根、及び前者と絶対温度とは何れも直線關係を示す故に、一定の光での収量 ( $\phi$ ) は次式の如く示される。

$$\phi = ke^{-E/RT} [\text{CH}_3\text{CONH}_2]^2 \quad (\text{八木})$$

## 72. クーロン活性化エネルギー

E. S. Amis, *J. Am. Chem. Soc.*,  
63, 1606-9 (1941).

反應の活性化エネルギーを測定する方法に次の二つがある。(1) 一定組成の溶媒内での反應速度の温度係数の測定(普通の方法)。(2) 等電媒溶媒 (isodielectric solvent) 内での反應速度の温度係数の測定。前者の場合の温度係数は、單に熱効果による反應物質のエネルギー増加のみならず、電媒常数が異なるからその電氣的力場に及ぼす變化に原因する反應物質に対する溶媒効果を含んでゐる。若し反應物質に

對する溶媒効果が、主として電氣的中性でない粒子間のクーロン力に對する影響によるものと考へるならば、溶媒の電媒常数が低い程、(a) 二個の反對荷電の粒子間の作用は大にて、從つて容易に反應し、(b) 同一荷電粒子では互の反撥が大にて、從つて反應は抑制される。等しい電媒々質内での活性化エネルギーの測定は、反應速度に對する靜電力の影響を溶媒の電媒常數に關係づけ得られる。即ち、同一混合溶媒を用ひ二つの異つた電媒常數を有する等電媒溶媒内にての温度係数が分れば、その差は異つた電媒質による反應物質間の靜電氣エネルギーの變化によると考へられる。しかして若し二個の荷電粒子間のクーロムエネルギーが、活性化エネルギーの等電媒質内での變化する部分と假定すれば、それはクーロムエネルギーの變化の式より計算出来る。

E. A. Moelwyn-Hughes 及 A. Sherman (*J. Chem. Soc.*, 101 (1936); 本誌 11, 508) は荷電粒子間の靜電力に六つの型を與へた。例へば、イオン・イオン間に對して  $r$  なる距離に近づくに必要な力として次式に依つた。

$$E = Z_1 Z_2 e^2 / Dr \quad (1)$$

若し、活性化エネルギーの同一混合溶媒で異つた電媒常數による變化が單にクーロム・エネルギーの變化によるものなれば、次式の如くなる。

$$\Delta E = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{D_1 D_2 r} \Delta D \quad (2)$$

即ち同一符號のイオン間に對しては電媒常數が小なればクーロム効果による活性化エネルギーの増加を示す。異符號なれば逆である。(他の五つの型に就いても同様に導かれる。)  $r$  は  $1\sim 6\text{\AA}$  であるが  $2\text{\AA}$  が適當と考へる。

上式による計算値と實驗値を比較するに下表の如くである。

電媒常數の差 $\Delta D$	クーロム・エネルギーの變化 $\Delta E$	活性化エネルギー $\Delta E_{\text{obsd.}}$
(1) $\text{B}_2\text{B}^+ + \text{OH}^-$ , in $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ 溶媒 (Amis & La Mer)		
71.42—64.88	470	390
(2) $\text{B}_2\text{B}^+ + \text{OH}^-$ , in $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ 溶媒 (同)		
71.42—64.88	470	500
(3) $\text{NH}_4^+ + \text{CNO}^-$ , in $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ (Svirbely & Schramm)		
63.5—55.0	—400	—340

63.5—50	-700	-730
63.5—45	-1070	-1000
63.5—40	-1520	-1250
63.5—35	-2110	-1470

tetrabromophenolsulfonphthalein ion. (水渡)

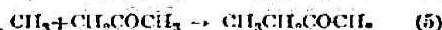
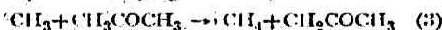
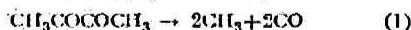
### 73. Diacetyl により促進される熱反応

F. O. Rice 及 W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1701—6 (1941).

著者等は 526°C に於けるアセトンの分解は、少量の diacetyl によつて促進される事を見出した。アセトンの分解速度は diacetyl の添加量と共に増すが、その系中にある diacetyl が反応の進行に従つて減少するに伴ひ減少する。然し反応による壓力増加が、単にアセトン及び diacetyl の分解の和でない事は、その実験結果より明である。506°C では純アセトンの分解には誘導期間が存在するが、diacetyl の添加によつて消失する。反応生成物たる ketene を分析する事により、純及び diacetyl により促進されたアセトンの分解は同一の種類のものである事を認めた。酸素、アゾメタン、アゾイソプロパン、ethylene oxide, trimethylamine, diethyl ether, dimethyl ether, acetyl acetone, acetyl acetone 等を純アセトンに添加しても diacetyl の如き促進作用はなかつた。

アセトンの分解の途中に diacetyl の生成があるか否かを検する爲に、大量のアセトンを分解せしめ、その中の diacetyl を定量せんとしたが、検出する事は出来なかつた。之は diacetyl が 0.009 mol% 以下である事を示す。故に 0.007%, 0.055% の diacetyl を加へたアセトン蒸氣を作り反応せしめた處、後者は著しい促進を示した。然し誘導期間は diacetyl 以外の中間物質による様に思はれる。

反応は次の如く進行すると假定する。



若し連鎖の長さが 10 以上であるとすると、反応速度は

$$-\frac{dM_2}{dt} \approx \left( \frac{k_1 k_3 k_4 M_1 M_0}{k_5} + \frac{k_2 k_3 k_4 M_2^2}{k_5} \right)^{1/2}$$

$$M_1 = \text{CH}_3\text{COCOCH}_3, M_2 = \text{CH}_3\text{COCH}_3, s = -dM_2/dt, \\ x = (k_2 k_3 k_4 / k_5)^{1/2} M_2, y = (k_1 k_3 k_4 M_1 M_0 / k_5)^{1/2} \text{ とおけば} \\ s = (y^2 + x^2)^{1/2}$$

及び  $x$  は測定する事が出来るから、 $y$  が計算される。即ち一定の温度及アセトン壓に於て、 $y$  は diacetyl 濃度の平方根に比例する。實測値に對して此の關係がよく成立する事が判つた。

diethyl ether, アセトアルデハイドの分解に對しても、同様に diacetyl は促進作用を有するが、此の際その作用は分解が終る迄持續する。

diacetyl はエチレンの重合をも促進する。

エチルアルコールの分解に就ては、今迄自由基の機構は提出されて居ないが、之も同様に連鎖反應である事は明である。此の分解も diacetyl により促進されるが、その壓力増加は常に同一である。之は全體の反應が同一である事を示す。此の反應は器壁による接觸反應と氣相反應との二つが同時に起つて居るのであるが、diacetyl が促進するのは氣相反應である。(長谷川)

### 74. 酸素水素爆發反應 第三爆發限界の動力學

H. R. Hople 及 B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, 9, 584—90 (1941).

高温度に於ける爆發氣體の限界壓は、等温分枝連鎖反應として定性的にも定量的にも説明出来ると云ふ事を Lewis 等は主張して來たが、それは主として第二限界壓に就て行はれた實驗に基くものであつた。今茲に報告して居るのは、更に第三限界に對してもその考へが少く共定性的に適用出来るといふ事である。

今一般に反應連鎖が器壁表面で破壊されるとすると、等温分枝連鎖爆發の條件は、次の様に與へられる。

$$\alpha = \frac{\pi^2 D}{r^2} \frac{1}{1 + (2\lambda/r)(1 - \epsilon)}$$

但し、 $\alpha$  は連鎖分枝係数で、 $\epsilon$  は器壁表面での連鎖破壊率、 $\lambda$  は平均自由行程、 $D$  は擴散係数而して  $r$  は反應容器の半径である。若し  $\epsilon \gg 2\lambda/r$  の場合には、 $\alpha$  は表面の性質に無關係となる。又若し  $\epsilon$  が連鎖的に變へられるならば、他の條件は一定にして置いて爆發限界壓が極大を示し、表面條件に無關係にする事も出来る筈である。そしてこんな状態は容器



壁に KCl を塗る事に依て得られる。清潔な石英やバイレックス容器では第三限界圧が低く、且つ不規則であつて明かに表面状態に依て著しく左右される。然るに KCl の稀薄溶液で洗つて薄い KCl の膜をつけて行くと、爆発圧が上り、結果が揃つて来る。斯くして厚く KCl を塗ると爆発圧は更に上昇して、全く一致した結果を示す様になる。(Prettre *J. de Chem. physique*: 33, 193 (1936); Oldenberg-Sommers; *J. Chem. Phys.*, 7, 279 (1939) 本誌, 13, 203頁抄録参照) KCl の代りに  $K_2Br_2O_4$  を用ひても同様の結果を得る。厚く KCl を塗つた場合の第三限界圧の實測値の例を示すと第1表の通りである。但し  $H_2/O_2 = 2:1$  である。

第一表

温度 °C	第三限界圧 mmHg		$\frac{P_1}{P_2}$	$\frac{d_2}{d_1}$	$\frac{d_2^2}{d_1^2}$
	$P_1$ $d_1=3.9cm$	$P_2$ $d_2=7.4cm$			
560	1500	730	2.1	1.9	3.6
570	1250	544	2.3		
580	1060	370	2.9		

Lewis 等の理論に依て計算すると  $\alpha$  が  $\frac{1}{d^2}$  に比例する事になる ( $d$  は球形容器直径) 等であるが、實測値は表に見る様に爆発限界圧は直径の一次と二次との中間の値に逆比例する事を示して居る。これは二つの理由に依るものと考へられる。一つは、氣體中に起る対流でこの爲に連鎖継続分子の濃度勾配が小となり、静止氣體の場合に比して爆発限界が上昇する。今一つは、自己發熱に依る反應速度の増大で、分枝連鎖條件に熱爆發條件が重疊してその結果爆発限界圧が低下すると考へられる。

次に、連鎖破壊率が中位即ち、 $\epsilon \approx 2/r$  と云ふ場合に於て實驗する爲に KCl の塗り方を薄くして見た。(10% KCl 溶液で洗つて肉眼的に見えない程度の膜をつける)。第2表はその結果である。

第二表

温度 °C	第三限界圧					$\frac{P_1}{P_2}$	$\frac{d_2}{d_1}$	$\frac{d_2^2}{d_1^2}$
	$d=4.0$	5.8	7.4	8.4	9.9			
531			620	429		1.5	1.4	1.8
540			699*	350		2.0	1.7	2.9
550			560	240		2.3	1.7	2.9
560	710			275		2.6	2.1	4.4

即ちこの場合も限界圧が直径  $d$  の一次と二次の間

の値に逆比例する事を示して居て、これは  $\epsilon$  の理論的計算結果から期待される所である。次に、直径 7.4 cm の容器を用ひ、酸素水素の割合を色々變へた場合の第三限界圧の實測値を示すと第3表の様になつた。

第三表

温度 °C	$H_2/O_2$	$P_2$ mmHg	$P_{H_2}$	$P_{O_2}$
530	1.5	661	395.8	265.3
	2	700	466.5	233.2
535	1.5	590	353.9	236.0
	2	670	447.0	222.7
540	1.5	520	312.2	208.0
	2	556	370.0	186.5
	3	631	472.1	158.5
	4	699	560.0	139.0
545	1.5	479	288.3	190.7
	2	520	346.9	173.3
	3	601	450.1	150.4
	4	680	544.7	135.9
550	1.5	415	249.2	166.0
	2	469	313.1	156.2
	3	535	401.5	133.7
	4	610	488.0	122.1
555	1.5	370	221.8	148.3
	2	410	273.6	136.1
	3	490	367.4	122.1
	4	550	439.4	110.1
560	1.5	320	192.2	127.8
	2	360	240.1	119.9
	3	429	322.1	106.6
	4	491	392.2	98.3
565	2	299	200.1	98.5
	3	375	281.0	93.9
	4	430	344.0	86.2
570	4	320	256.2	63.9

之等の結果に對して理論的に論議して居るが、結論として、第三限界圧自身から反應機構を考察する事は不適當で、それには第二限界圧及びその附近に於ける低速度反應から研究する可きであると述べて居る。

尙實驗的に注意す可き事は、この實驗を繰返へし

て居るとダイレックス硝子が次第に褐色になつて来る事で、これは明かに硝子中の金属酸化物が還元されて行く事を示すものである。[Williams-Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 2162 (1922), Roberts-Bittner, *ibid.*, 63, 1513 (1941) 本誌 15, 第5輯(抄録)参照].

(後藤)

#### 75. カタラーゼの活性の電氣的測定

B. S. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*,

63, 2015—7 (1941).

カタラーゼによる過酸化水素の分解過程の滴下水銀電極を用いた測定を試みた。

滴下水銀電極を陰極として、カロメル電極を KCl-agar 橋により連結し、Leads & Northray K 型ポテンチオメーターと函型ガルバーにて測定した。過酸化水素 (M/30) 25c.c. に、緩衝溶液として磷酸 (pH 7) 及びメチル赤一滴を加へた。その液を一気壓の酸素ガスで飽和せしめた後、新しく生成したカタラーゼ結晶の稀薄液 0.1c.c. を加へて反應せしめる。1.5 volt を與へ電流を読み、その強さが半分になるまでの時間を stop-watch で測り、 $K = \frac{1}{t} \log 2$  より反應測定恒数を求めた。その結果を普通の滴定法で求めたものと比較するに次の如くである。(室温)

K (水銀電極)	0.032	0.045	0.088	0.126	0.150
K (滴定法)	0.031	0.047	0.078	0.120	0.147

普通カタラーゼ單位は 0°C で測定されたものである。0°C では酵素-反應物質の中間物が多く出来る爲めか、この方法は用ひられなかつたので、溫度係数を補正して求めた。beef liver より得た結晶カタラーゼに就いて、電極法では 34800 (補正して)、滴定法では 36000 (直接)を得た。

反應速度をポーログラフ等を用ひず簡単に滴下水銀電極を用ひて測定した點は面白い。(水渡)

#### 76. ラウリン酸曹達カード纖維の電子顯微鏡的研究

L. Marton, J. W. McBain 及 R. D. Vold, *J.*

*Am. Chem. Soc.*, 63, 1990—3 (1941).

ラウリン酸曹達より得られるカード(絮状物を含むゲルの一種)の纖維の撮影に倍率19000の電子顯微鏡を用いた。得られた像は圖に示す如く充分尖鋭で、内部の細かい構造を窺ふに足るものであつた。試料



は次の如くにして得られた。ラウリン酸曹達の5.6%水溶液に400メッシュのスクリーンを浸し、そのスクリーンは早速真空中で乾かして電子顯微鏡の中へ入れられた。纖維生成の全過程は數分間で經過するので、規則正しい配列のマクロスコピックな構造が出来る機會は殆んどないと云つてゐる。圖からラウリン酸曹達のカードは、幅が大體ラウリン酸曹達分子の長さの二倍に等しい紐狀の纖維の集團から出来てゐることが解る。纖維は分れて毛氈狀になり、これがカードの剛性の原因をなしてゐるものと考へられる。纖維の接合點附近には直徑の異つた毛細管狀の空間があり、溫度の低い場合でも可なりの水分が保持される可能性がある。又圖から解る如く或部分には纖維に沿つて不規則に並んだ直徑 100~200 Å の顆粒が存在する。これは急速な脱水のために起つたものゝ様である。(山北)

---

 新 刊
 

---

**American Institute of Physics**, Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. Pp. 1300 with 550 Illustrations. (New York: Reinhold Publishing Corp., 1941) \$11.00.

**H. A. Lorentz, G. Joos und Th. Kaluza**, Höher Mathematik für den Praktiker. 2. verbesserte Aufl. XII, 368 S. mit 85 Abb. (Leipzig: J. A. Barth, 1940) RM. 23.00.

**H. Kopfermann**, Kernmomente. (Physik und Chemie und ihre Anwendung in Einzeldarstellungen. Band IV.) XIX, 270 S. mit 117 Abb. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1940) RM. 19.60, Lw. RM. 21.60.

**E. Siebel**, Handbuch der Werkstoffprüfung, Band I: Prüf- und Messeinrichtungen. XIV, 658 S. mit 768 Abb. (Berlin: Julius Springer, 1940.) RM. 66.00, geb. RM. 69.00.

**G. Masing**, Grundlagen der Metallkunde. V, 127 S. mit 121 Abb. (Berlin: Julius Springer, 1940.) RM. 8.70, geb. RM. 9.70.

**E. C. C. Baly**, Photosynthesis. Pp. vii+248. 24 Diagrams. (London: Methuen & Co., 1940.) 15 s. net.

**E. A. Hauser**, Experiments in Colloid Chemistry. xii+178 pp. 70 Figs. (New York: McGraw-Hill, 1940.) \$2.00.

**J. E. Mayer and M. G. Mayer**, Statistical Mechanics. 495 pp. (New York: John Wiley and Sons, 1940.) \$5.50.

**H. Mark**, Physical Chemistry of High Polymeric Systems. (Volume II of High Polymers.) 345 pp. (New York: Interscience Publishers, 1940.) \$6.50.

**E. A. Moelwyn-Hughes**, Physical Chemistry. 660 pp. (New York: Macmillan Co., 1940.) \$9.50.

**E. Müller**, Elektrochemisches Praktikum. 276 S. (Dresden: Theodor Steinkopff, 1940) RM. 11.25.

**H. Ulich und K. Cruse**, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Aufl. 324 S. (Dresden: Theodor Steinkopff, 1940) RM. 9.—.

**H. Ebert**, Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. Verfahrens- und Messkunde der Naturwissenschaft, Heft 1. VI, 64 S. Mit 34 Abb. (Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1940) RM. 4.50.

**M. Ruhemann**, The Separation of Gases. Pp. 298, with 148 figures. (Oxford Univ. Press, 1940) 21 s. net.

**Harvey E. White**, Classical and Modern Physics: a Descriptive Introduction. Pp. viii+712. (London: Chapman and Hall, 1940.) 21 s. net.

**J. R. Partington**, Chemical Thermodynamics: a Modern Introduction to General Thermodynamics and its Applications to Chemistry. Third Ed. Pp. X+230. (London: Constable and Co., 1940.) 14 s. net.

**Charles C. Peters and Walter R. van Voorhis**, Statistical Procedures and their Mathematical Bases. Pp. xiii+516. (New York and London: McGraw-Hill Book Co., 1940) 31 s. 6d.